

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060174
 (43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.CI.

C08L 9/00
 C08F279/02
 C08L 51/04

(21)Application number : 08-238471

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1996

(72)Inventor : MATSUDA HIROAKI
 NOGUCHI KOKICHI

(54) POLYBUTADIENE RUBBER AND IMPACT-RESISTANT AROMATIC VINYL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve an excellent low-temperature impact strength by dispersing a polybutadiene rubber having a specified molecular weight, a specified polydispersity index and a specified cis-1,4-structure content in an aromatic vinyl resin.

SOLUTION: A polybutadiene rubber having a bimodal molecular weight distribution curve (as determined by GPC) in which the peak top molecular weights of the high-molecular-weight and low-molecular-weight components are 100,000–1,500,000 and 10,000–50,000, respectively and having a polydispersity index of 4.5–14.5 and a cis-1,4-structure content of 80wt.% or above is dissolved in an aromatic vinyl monomer (e.g. styrene). After the addition of a chain transfer agent and an organic peroxide catalyst, the obtained solution is subjected to polymerization at 20–200° C to a conversion of 30–50%. The polymerization solution is suspended in water containing a suspending stabilizer and subjected to polymerization. The product is filtered, and the cake is washed with water and dried to obtain a high-impact strength aromatic vinyl resin composition composed of the resin matrix and polybutadiene particles having a mean particle diameter of 0.01–10 μ dispersed therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3603294

[Date of registration] 08.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60174

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 9/00	L BD		C 08 L 9/00	L BD
C 08 F 279/02	MQ P		C 08 F 279/02	MQ P
C 08 L 51/04	L KY		C 08 L 51/04	L KY

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全12頁)

(21)出願番号	特願平8-238471	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成8年(1996)8月21日	(72)発明者	松田 弘明 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内
		(72)発明者	野口 孝吉 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 西川 鑑明

(54)【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及び耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐衝撃性と剛性とのバランスに優れ、低温での耐衝撃性が良好で、芳香族ビニル系樹脂による希釈や各種添加剤の配合による物性の低下が抑制された耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物、及び該樹脂組成物を与えることができる新規なポリブタジエンゴム。

【解決手段】 分子量分布曲線の高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000~1,500,000と10,000~50,000の各範囲内にあり、重量平均分子量と数平均分子量(Mn)との比が4.5~14.5の範囲内であるポリブタジエンゴム。並びに(A)該ポリブタジエンゴム1~40重量%の存在下で、(B)芳香族ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物99~60重量%をラジカル重合させることを特徴とする耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の製造方法、及び組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) で測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と10,000～50,000の各範囲内にあり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が4.5～14.5の範囲内で、シス-1,4構造含有率が80重量%以上であることを特徴とするポリブタジエンゴム。

【請求項2】 トルエン溶液中、30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1.0～6.0の範囲内にある請求項1記載のポリブタジエンゴム。

【請求項3】 各成分の含有割合が、高分子量成分が30～98重量%で低分子量成分が2～70重量%である請求項1または2に記載のポリブタジエンゴム。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリブタジエンゴムを有効成分とする樹脂用改質剤。

【請求項5】 ポリブタジエンゴムの高分子量成分と低分子量成分とを溶液状態で混合することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項6】 (A) ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) で測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と10,000～50,000の各範囲内にあり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が4.5～14.5の範囲内で、シス-1,4構造含有率が80重量%以上であるポリブタジエンゴム1～40重量%の存在下で、(B) 芳香族ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物99～60重量%をラジカル重合させることを特徴とする耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 芳香族ビニル系樹脂のマトリックス中にポリブタジエンゴムが分散した構造の耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物において、(a) ポリブタジエンゴムがゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) で測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と10,000～50,000の各範囲内にあり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が4.5～14.5の範囲内で、シス-1,4構造含有率が80重量%以上であるポリブタジエンゴムであり、(b) 芳香族ビニル系樹脂が芳香族ビニル系単量体

の重合体及び芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、(c) ポリブタジエンゴムの割合が1～40重量%で、芳香族ビニル系樹脂の割合が99～60重量%であり、(d) ポリブタジエンゴムが芳香族ビニル系樹脂中に平均粒子径0.01～1.0μmの範囲内のゴム粒子として分散していることを特徴とする耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、新規なポリブタジエンゴム、該ポリブタジエンゴムを含有する耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物、及び該樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 耐衝撃性ポリスチレン系樹脂 (HIPS) は、一般に、各種未加硫ゴムの存在下にスチレン系単量体を塊状重合、溶液重合、または塊状懸濁重合することにより製造されており、ポリスチレン系樹脂のマトリックス中にゴム粒子が分散した構造を有することによって、硬質で脆いポリスチレン系樹脂の耐衝撃性が顕著に改良されている。耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、安価で、加工性及び各種物性に優れているため、広範な用途に使用してきた。

【0003】 耐衝撃性ポリスチレン系樹脂に使用される未加硫ゴムとしては、ポリブタジエンゴム、及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが一般的である。特に低温における耐衝撃性を必要とする場合には、各種のポリブタジエンゴムが用いられている。より具体的には、例えば、有機リチウム単独またはこれを主成分とする触媒を用いたアニオン重合法により得られるいわゆる低シスポリブタジエンゴム、あるいは、コバルト、ニッケル、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする配位アニオン触媒を用いて得られる高シスポリブタジエンゴムが用いられている。

【0004】 近年、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、諸物性及び加工性が良好であることから、さらなる用途の広がりを見せておりが、それに伴って、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂に対する要求性能は、従来以上に高度なものとなっている。物性では、例えば、耐衝撃性と剛性 (曲げ弾性率) のバランス、低温での耐衝撃性、光沢等の外観性などの向上が求められている。また、未加硫ゴムの存在下にスチレン系単量体を重合して得られた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂をさらにポリスチレン系樹脂等で希釈したり、難燃剤などの各種添加剤を配合したりして使用しても、物性の低下がないか、小さいことが求められている。

【0005】 従来、低温での耐衝撃性をさらに改良する方法として、特開平4-14689号公報には、希土類金属化合物を主成分とする特殊な触媒を用いて1,2-

ビニル結合量が極めて少なく且つ分子量分布が狭いポリブタジエンゴムを製造し、当該ポリブタジエンゴムを耐衝撃性改質剤として用いる方法が提案されている。この方法によれば、耐熱劣化性及び耐候性に優れた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂が得られるものの、低温での耐衝撃性の改良効果は未だ充分ではなく、剛性や耐衝撃性の改良効果も充分ではない。

【0006】特公平7-5789号公報には、固有粘度が高いポリブタジエンゴムと固有粘度がやや低いポリブタジエンゴムをブレンドしたものを耐衝撃性改質剤として用いることにより、耐衝撃性と光沢を改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を製造する方法が提案されている。この方法によれば、耐衝撃性と光沢の改良効果はあるものの、低分子量成分の分子量が高く且つ分子量分布が狭いために耐衝撃性が充分ではなく、しかもポリスチレン系樹脂等で希釈したり、あるいは各種添加剤を配合したりして使用すると、耐衝撃性の低下がさらに著しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐衝撃性と剛性（曲げ弾性率）とのバランスに優れ、低温での耐衝撃性が良好で、芳香族ビニル系樹脂による希釈や各種添加剤の配合による物性の低下が抑制された耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物、及び該樹脂組成物を与えることができる新規なポリブタジエンゴムを提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂のゴム成分として、①ゲルパークエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、②高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と10,000～50,000の各範囲内にあり、③重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が4.5～14.5の範囲内で、④シスー1,4構造含有率が80重量%以上であるポリブタジエンゴムを用いることにより、耐衝撃性と剛性（曲げ弾性率）とのバランスに優れ、低温での耐衝撃性（低温衝撃強度）が良好で、芳香族ビニル系樹脂による希釈や各種添加剤の配合による物性の低下が抑制された耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の得られることを見い出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、ゲルパークエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と1

0,000～50,000の各範囲内にあり、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が4.5～14.5の範囲内で、シスー1,4構造含有率が80重量%以上であることを特徴とするポリブタジエンゴムが提供される。

【0009】本発明によれば、前記ポリブタジエンゴムからなる樹脂用改質剤が提供される。本発明によれば、前記ポリブタジエンゴムの高分子量成分と低分子量成分とを溶液状態で混合することを特徴とするポリブタジエンゴムの製造方法が提供される。本発明によれば、

（A）前記ポリブタジエンゴム1～40重量%の存在下で、（B）芳香族ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物99～60重量%をラジカル重合させることを特徴とする耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0010】本発明によれば、芳香族ビニル系樹脂のマトリックス中にポリブタジエンゴムが分散した構造の耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物において、（a）ポリブタジエンゴムが前記ポリブタジエンゴムであり、

（b）芳香族ビニル系樹脂が芳香族ビニル系単量体の重合体及び芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、（c）ポリブタジエンゴムの割合が1～40重量%で、芳香族ビニル系樹脂の割合が99～60重量%であり、（d）ポリブタジエンゴムが芳香族ビニル系樹脂中に平均粒子径0.01～10μmの範囲内のゴム粒子として分散していることを特徴とする耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物が提供される。

【0011】

30 【発明の実施の形態】

ポリブタジエンゴム

本発明では、耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の強化剤として、特性の物性、構造、及び組成を有するポリブタジエンゴムを使用する。すなわち、本発明で使用するポリブタジエンゴムは、以下で定義されるゴムである。

（1）GPCで測定される分子量分布曲線が高分子量成分と低分子量成分に起因する2つのピークを有し、いわゆる二峰性の分子量分布曲線を有する。

40 （2）高分子量成分のピークトップ分子量と低分子量成分のピークトップ分子量がそれぞれ100,000～1,500,000と10,000～50,000の各範囲内にある。

（3）重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が4.5～14.5の範囲内にある。

（4）シスー1,4構造含有率が80重量%以上である。また、本発明で使用するポリブタジエンゴムは、次のような物性、構造、及び組成を有することが好ましい。

(5) トルエン溶液中、30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1.0～6.0の範囲内にある。

(6) 各成分の含有割合が、高分子量成分が30～98重量%で低分子量成分が2～70重量%である。

【0012】本発明で使用するポリブタジエンゴムは、GPCで測定される分子量分布曲線が二峰性を有するものである。GPCで測定される分子量分布曲線において、高分子量成分のピークトップ分子量が100,000～1,500,000の範囲内にあり、低分子量成分のピークトップ分子量が10,000～50,000の範囲内にあることが必要である。特に、低分子量成分が存在することにより、低温での耐衝撃性に優れ、かつ、剛性が顕著に改善された耐衝撃性樹脂組成物を得ることができる。GPCで測定される分子量分布曲線が二峰性を示さないポリブタジエンゴムを用いた場合には、低温での耐衝撃性及び剛性が不充分な耐衝撃性樹脂組成物しか得ることができない。

【0013】より具体的に、高分子量成分のピークトップ分子量は、100,000～1,500,000、好ましくは200,000～1,000,000、より好ましくは300,000～800,000の範囲内である。高分子量成分のピークトップ分子量が過度に大きい場合や過度に小さい場合は、いずれの場合も耐衝撃性や剛性の改善効果が充分ではなく、低温での耐衝撃性の改善効果も小さくなる。低分子量成分のピークトップ分子量は、10,000～50,000、好ましくは13,000～40,000、より好ましくは15,000～30,000の範囲内である。低分子量成分のピークトップ分子量が過度に大きい場合や過度に小さい場合は、いずれの場合も耐衝撃性や剛性の改善効果が充分ではなく、低温での耐衝撃性の改善効果も小さくなる。

【0014】本発明で使用するポリブタジエンゴムの分子量分布(M_w/M_n)は、4.5～14.5の範囲内にあり、好ましくは5.0～14.0、より好ましくは6.0～13.5、最も好ましくは8.0～13.0の範囲内にある。ポリブタジエンゴムの分子量分布が過度に狭い場合には、当該ポリブタジエンゴムを用いて得られる耐衝撃性樹脂組成物の剛性と低温での耐衝撃性が不充分となり、しかも該樹脂組成物を芳香族ビニル系樹脂などで希釈したり、あるいは各種添加剤を配合した場合に、耐衝撃性の低下が大きくなる。この分子量分布が過度に広いと、耐衝撃性の向上効果が小さくなり、剛性も低下する。

【0015】本発明で使用するポリブタジエンゴムのシス-1,4構造含有率(シス-1,4-結合量)は、80重量%以上であり、好ましくは85重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。ポリブタジエンゴムのシス-1,4構造含有率が過度に低いと、低温での耐衝撃性の改良効果が小さい。ポリブタジエンゴムの残部のミクロ構造は、特に限定されないが、1,2-ビニル

結合量が1～10重量%、好ましくは1～5重量%、より好ましくは2～4重量%の場合に、耐衝撃性などの物性に優れるため好適である。

【0016】本発明で使用するポリブタジエンゴムは、トルエン溶液中、30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1.0～6.0の範囲内にあることが好ましい。ポリブタジエンゴムの固有粘度は、より好ましくは1.5～4.5、最も好ましくは2.0～3.0の範囲内である。この固有粘度が過度に小さいポリブタジエンゴムを耐衝撃性改質剤として使用すると、得られた耐衝撃性樹脂組成物を芳香族ビニル系樹脂などで希釈したり、あるいは各種添加剤を配合した場合に、耐衝撃性の低下が大きくなる。ポリブタジエンゴムの固有粘度が過度に大きいと、当該ポリブタジエンゴムを芳香族ビニル系樹脂のマトリックス中に微細なゴム粒子として分散することが困難となり、耐衝撃性や剛性に優れた耐衝撃性樹脂組成物を得ることが困難になり、さらには、該樹脂組成物を芳香族ビニル系樹脂で希釈したり、各種添加剤を配合した場合に、耐衝撃性の低下が大きくなる。

【0017】本発明で使用するポリブタジエンゴムにおいて、各成分の含有割合は、高分子量成分が好ましくは30～98重量%、より好ましくは40～97重量%、最も好ましくは50～95重量%で、低分子量成分が好ましくは2～70重量%、より好ましくは3～60重量%、最も好ましくは5～50重量%である。これら各成分の含有割合が上記範囲内にあることによって、耐衝撃性、剛性、及び低温衝撃強度に優れた耐衝撃性樹脂組成物を得ることができ、また、該樹脂組成物を芳香族ビニル系樹脂で希釈したり、各種添加剤を配合した場合にも耐衝撃性の低下が抑制される。

【0018】ポリブタジエンゴムの高分子量成分と低分子量成分の含有割合は、各成分の配合割合に基づいて定めることができるが、ポリブタジエンゴムのGPCで測定される分子量分布曲線から算出することもできる。すなわち、ポリブタジエンゴムのGPCで測定される分子量分布曲線の二峰性ピーク間の最低点(谷間の部分)からの垂線で分けられる2つのピークの面積の比によって、各成分の含有割合を算出することができる。この場合、2つのピークの面積比は、重量比に対応していないので、高分子量成分の面積(a)と低分子量成分の面積(b)との比(a:b)で表すと、好ましくは30:70～99:1、より好ましくは40:60～95:5、最も好ましくは50:50～90:10の範囲内である。

【0019】ポリブタジエンゴムの製造方法
本発明のポリブタジエンゴムの製造方法は、特に限定されず、例えば、高分子量成分及び低分子量成分に相当する各ポリブタジエンゴムを製造した後、両成分を混合することにより調製することができる。ポリブタジエンゴムは、通常、不活性有機溶媒中で、遷移金属化合物、有

機アルミニウム化合物、及び極性化合物を含む重合触媒系を用いて1, 3-ブタジエンを重合することにより製造することができる。重合に際し、必要に応じて、分子量調節剤、ゲル化防止剤を使用することができる。ポリブタジエンゴムの分子量は、触媒の種類と使用量、分子量調節剤の使用量などを適宜調節することにより調整することができる。

【0020】本発明で使用される遷移金属化合物としては、遷移金属を有し、かつ重合溶媒に可溶であれば特に制限されないが、通常、遷移金属の塩化合物が用いられる。遷移金属は、不完全なDまたはF亜殻を持つ金属元素またはそのような亜殻を持つ陽イオンを生ずる金属元素として定義され、一般に、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989年)による周期表第3～11族の元素が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ランタン、ネオジウムなどが挙げられ、好ましくは鉄、コバルト、ニッケル、ネオジウムで、特に好ましくはコバルト、ニッケルである。塩化合物としては、例えば、有機酸塩、有機錯体塩などが挙げられる。有機酸塩や有機錯体塩の炭素数は、格別限定はないが、通常1～80個、好ましくは2～25個、より好ましくは3～20個の範囲内である。これらの遷移金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】有機アルミニウム化合物としては、式A1 R_{3-n}X_nで表される化合物を用いることができる。式中、Rは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、及びシクロアルキル基から選ばれ、好ましくはアルキル基である。これらの基の炭素原子数は、特に限定はないが、通常1～20個、好ましくは1～10個、より好ましくは1～5個の範囲である。Xは、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子及び臭素原子で、より好ましくは塩素原子である。nは、0、1または2を示す。極性化合物としては、使用される遷移金属化合物及び有機アルミニウム化合物の組み合わせで、水、アルコール類、エーテル類、ルイス酸などから重合活性を妨げない化合物を選択することができる。例えば、有機酸コバルト塩/ジエチルアルミニウムクロライドの組み合わせでは、極性化合物としては、水が有効である。極性物質は、触媒活性を安定的に向上させるとともに、生成ポリマーの分子量分布及び分岐度を調整する上で重要な役割を果たす。

【0022】本発明で使用される重合溶媒としては、ポリブタジエンゴムを溶解し、かつ重合触媒の活性に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類；n-ブ

タン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の飽和脂肪族化水素類；シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1等の脂肪族不飽和炭化水素類；などが挙げられる。これらの不活性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用される。溶媒の使用量は、単量体濃度が通常5～50重量%、好ましくは10～40重量%の範囲なるように調整される。

【0023】分子量調節剤は、必要に応じて使用されるが、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムの重合反応で一般に使用されるものが用いられ、1, 2-ブタジエンなどのアレン類やシクロオクタジエン等の環状ジエン類が好ましく使用される。ゲル化防止剤は、必要に応じて使用されるが、例えば、ルイス塩基、カルボン酸エステル類、オルト酸エステル類が好適に使用される。ポリブタジエンゴムの重合反応は、回分式、連続式のいずれでもよい。重合温度は、通常0～100℃、好ましくは10～60℃の範囲である。重合圧力は、通常0～5気圧(ゲージ圧)の範囲内である。反応終了後、反応混合物にアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。次いで、常法に従って、生成ポリマーを洗浄、分離、乾燥して目的のポリブタジエンを得ることができる。

【0024】本発明のポリブタジエンゴムは、高分子量成分と低分子量成分を同時に重合した後に、洗浄、分離、乾燥してもよいが、それぞれを単独で重合した後に、高分子量成分の反応混合物と低分子量成分の反応混合物を溶液状態でブレンドして洗浄、分離、乾燥してもよい。高分子量成分と低分子量成分をそれぞれ単独で重合した場合には、反応混合物を単独で洗浄、分離、乾燥することも可能であるが、低分子成分を単独で洗浄、分離、乾燥することは、低分子成分が液状の場合には、本発明のポリブタジエンゴムを用いて耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂を製造する際の取り扱いに難があるので、両成分を反応混合物の段階でブレンドする方が好ましい。本発明のポリブタジエンゴムは、例えば、耐衝撃性改質剤など各種樹脂用改質剤として有用である。

【0025】耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物
本発明のポリブタジエンゴムは、耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性改質剤(強靭化剤)として使用することができる。本発明のポリブタジエンゴムを耐衝撃性改質剤として用いることにより、耐衝撃性と剛性とのバランスが高度に優れ、低温での耐衝撃性が良好で、芳香族ビニル系樹脂による希釈や各種添加剤の配合による物性の低下が抑制された耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物を得ることができる。本発明のポリブタジエンゴムは、耐衝撃性改質剤として、通常、単独で使用することができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、他のゴムを併用してもよい。他のゴムとしては、例えば、低シースポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、ステレン-ブタジエンプロ

ック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン-テーパードブロック共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体ゴムなどが挙げられる。これらの他のゴムの使用量は、全ゴム成分中の通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。

【0026】本発明の耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物のマトリックスを形成する芳香族ビニル系樹脂は、通常、芳香族ビニル単量体の単独重合体または芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との共重合体である。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-1,4-ジクロロスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0027】芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどのニトリル系単量体；メタクリル酸メチルエスチル、アクリル酸メチルエスチルなどの（メタ）アクリル酸エスチル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸系単量体；フェニルマレイミド等が挙げることができる。これらの中でも、ニトリル系単量体、（メタ）アクリル酸エスチル系単量体、不飽和脂肪酸系単量体などが好ましく、ニトリル系単量体が特に好ましい。これらの芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。マトリックスを形成する芳香族ビニル系樹脂中の芳香族ビニル単量体と芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体との割合は、用途に応じて適宜選択されるが、（芳香族ビニル単量体の結合量）：（芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体の結合量）の重量比で、通常（20～100）：（80～0）、好ましくは（40～100）：（60～0）、より好ましくは（60～100）：（40～0）の範囲である。

【0028】本発明の耐衝撃性樹脂組成物は、ポリブタジエンゴムと芳香族ビニル系樹脂を例えば機械的に混合して得ることができるが、通常は、ポリブタジエンゴムの存在下に芳香族ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物をラジカル重合させる方法により製造することが好ましい。この場合の製造方法としては、格別の限定はなく、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状-懸濁二段重合法などの多段重合法などが挙げられる。これらの中

でも、塊状重合法及び塊状-懸濁二段重合法が特に好ましい。塊状重合法は、塊状連続重合法が好ましい。ポリブタジエンゴムと単量体（芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物）の使用割合は、生成する耐衝撃性樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるが、ポリブタジエンゴム：単量体の重量比で通常（1～40）：（99～60）、好ましくは（2～30）：（98～70）、より好ましくは（3～20）：（97～80）の範囲内である。

【0029】塊状連続重合法により耐衝撃性樹脂組成物を製造する場合は、例えば、ポリブタジエンゴムを芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物に溶解させ、必要に応じて、希釈溶剤、流動パラフィンやミネラルオイルなどの内部潤滑剤、酸化防止剤、連鎖移動剤などを加えた後、無重合触媒重合の場合は、通常80～200°Cにおいて加熱重合し、触媒重合の場合は、重合触媒存在下、通常20～200°Cにおいて重合し、単量体（芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体とそれと共に重合可能な単量体との混合物）の重合転化率が60～90%なるまで重合する。この場合、重合触媒を用いることがより好ましい。重合操作終了後、生成した耐衝撃性樹脂組成物は、常法に従って、例えば、加熱減圧による溶媒除去、あるいは揮発物除去設計された押出装置を用いて押し出すことにより、未反応モノマーや希釈溶剤などを除去し回収することができる。得られた耐衝撃性樹脂組成物は、必要により、ペレット化または粉末化して実用に供される。

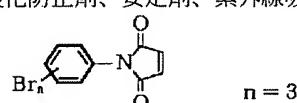
【0030】希釈溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサンタン等の脂環式炭化水素類；N-ブタン、N-ヘキサン、N-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルイソプロピルケトンなどのケトン類；などが挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素類である。これらの希釈溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられ、その使用量は、全単量体の通常0～25重量%である。

【0031】重合触媒としては、通常、有機過酸化物やアゾ系触媒が用いられ、好ましくは有機過酸化物である。有機過酸化物としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；ジ- α -ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- α -ブチルペルオキシド、ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ベンゾイルペルオキシド、m-トルオイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；ジメチルチルペルオキシジカルボネートなどのペルオキシジカルボネート類；t-ブチルペルオキシソプロピルカルボ

ネット等のペーオキシエステル類；シクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；p-メンタハイドロペルオキシドなどのハイドロペーオキシド類などが挙げられる。アゾ系触媒としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。重合触媒の使用量は、単量体100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.005～3重量部、より好ましくは0.01～1重量部である。連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、N-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；1-フェニルブテン-2-フルオレン、ジペンテンなどのテルペソ類；クロロホルムなどのハロゲン化合物などが挙げられる。

【0032】塊状-懸濁重合法においては、通常、前記の塊状重合法と同様にして単量体の重合転化率が30～50%に達するまで部分的に重合を行い、次いで、この部分的に重合した重合溶液をポリビニルアルコール、カルボキシルメチルセルロースなどの懸濁安定剤及び/またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤の存在下で、水中に懸濁して反応を完結させる。生成した耐衝撃性樹脂組成物は、ろ過分離、遠心分離などの方法により単離し、水洗、乾燥を行い、必要に応じて、ペレット化または粉末化する。本発明の耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物は、樹脂マトリックス中のポリブタジエンゴムの平均粒子径（以下、ゴム粒子径という）が通常0.01～10 μ m、好ましくは0.1～5 μ mより好ましくは0.5～3 μ mの範囲であるときに、耐衝撃性及び剛性に優れ、芳香族ビニル系樹脂等で希釈して使用した場合、あるいは各種添加剤が配合された場合に、耐衝撃性の低下を抑制することができる。

【0033】本発明の耐衝撃性樹脂組成物は、前記の重合により得られた耐衝撃性樹脂組成物をさらに芳香族ビニル系樹脂で希釈して使用することができる。この場合のゴム量も、前記とほぼ同様の範囲内の1～40重量%とすることが好ましい。本発明の耐衝撃性樹脂組成物は、所望により、各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸または脂肪酸塩、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収*



【0036】

*剤、染料、顔料、充填剤、滑剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などが挙げられる。各種添加剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択される。

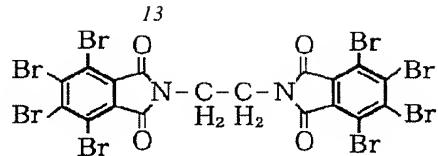
【0034】難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が好ましく用いられる。ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であり、例えば、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールA-ビス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールA-ビス（2,3-ジブロモブロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノールA-ビス（ブロモエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールA-ビス（アリルエーテル）等】、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールS-ビス（2,3-ジブロモブロピルエーテル）等】、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体【例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビスステラブロモフタルイミド等】、エチレンビス（5,6-ジブロモノルボルネー-2,3-ジカルボキシイミド）、トリス（2,3-ジブロモブロピル-1）-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（トリブロモフェニル）フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等が挙げられる。本発明で使用する難燃剤の中でも特に好ましい難燃剤について、以下の式に示すような化合物を挙げることができる。

【0035】

【化1】

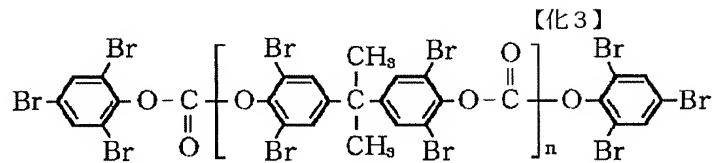
(N1)

【化2】



(N2)

【0037】



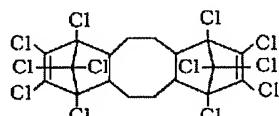
(N3)

(式中、nは0または1以上の整数である。)

【0038】

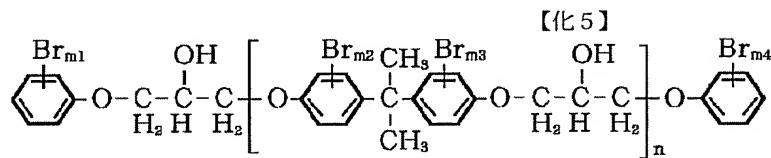
*【化4】

*



(N4)

【0039】



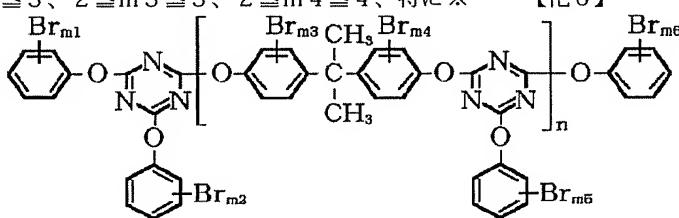
(N5)

(式中、nは0または1以上の整数であり、m1～m4は1以上の整数であり、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 4$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $5 \leq m_2 \leq 3$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 4$ 、特に※

※好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 2$ 、 $m_4 = 3$ である。)

【0040】

【化6】



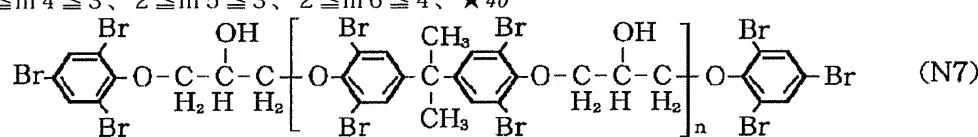
(N6)

(式中、nは0または1以上の整数であり、m1～m6は1以上の整数であり、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 4$ 、 $1 \leq m_5 \leq 5$ 、 $1 \leq m_6 \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $2 \leq m_2 \leq 4$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 3$ 、 $2 \leq m_5 \leq 3$ 、 $2 \leq m_6 \leq 4$ 、★40

★特に好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 2$ 、 $m_4 = 2$ 、 $m_5 = 3$ 、 $m_6 = 3$ である。)

【0041】

【化7】

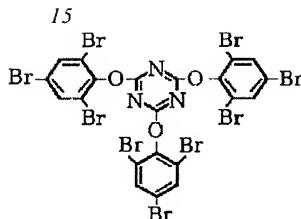


(N7)

(式N5の具体例である。)

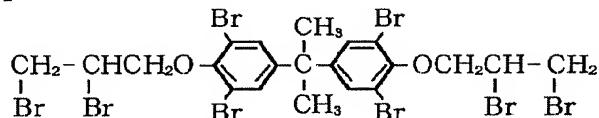
【0042】

【化8】



(式N 6 の具体例である。)

【0043】



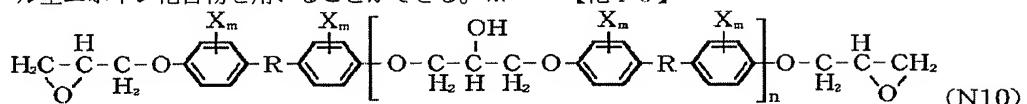
* 【化9】

*

(N8)

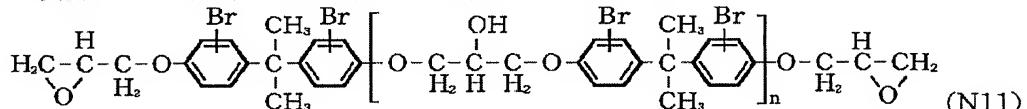
(N9)

また、難燃剤として、式 (N 10) に示すハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物を用いることができる。※



(式中、Xはハロゲン原子であり、Rは二価の炭化水素基であり、mは1～3であり、nは0または1以上の整数である。)

式 (N 10) のエポキシ化合物において、mがすべて2であり、nが実質的に0であり、ハロゲン原子Xが臭素★



式 (N 11) で表されるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、B r 含有率が20重量%のものや50重量%のものなどが市販されている。

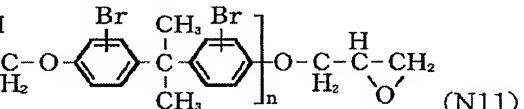
【0046】難燃剤の添加量は、耐衝撃性樹脂組成物100重量部に対して、通常3～50重量部である。難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用する。

【0047】安定剤としては、例えば、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチル

20 ★原子であり、Rがイソプロピリデン基であるものが好ましい。式 (N 10) のエポキシ化合物の具体例として、式 (N 11) で表される化合物を挙げることができる。

【0045】

【化11】



30 フェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系安定剤などを挙げることができる。

【0048】有機または無機の充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレード、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチル繊維、ポリアミド繊維などを例示することができる。

【0049】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、これらの例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。また、各種物性の測定法は、下記の通りである。

50 (1) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)

17

及び分子量分布 (M_w/M_n)

東ソー株式会社製 HLC-8020 のゲルパーミエーションクロマトグラフィを用い、以下の条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。

①カラム: GMH-XL (東ソー株式会社製) 2本直列、

②カラム温度: 40 °C、

③溶離液: テトラヒドロフラン、

④溶離液流量: 1.0 ml/min、

⑤サンプル濃度 8 mg/20 ml (テトラヒドロフラン溶液)

の測定条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。

(2) シス-1, 4-結合量、及び 1, 2-ビニル結合量
日本分光株式会社製 1R-700 の赤外分光光度計を用いて、赤外線吸収スペクトル測定を行い、モレロ法により算出した。

(3) 固有粘度 [η]

ポリマーをトルエン溶液とし、30 °Cで、オストワルド粘度計を用いて測定した。

(4) アイソッド (Izod) 衝撃強度

JIS K-7110 に準じて、25 °Cと-30 °Cで測定した。

(5) 曲げ弾性率

JIS K-7203 に順じて測定した。

(6) ゴム粒子径

樹脂組成物中の分散ゴム粒子径は、樹脂組成物を四酸化オスミウムで染色し、透過型電子顕微鏡で写真撮影を行い、下記式に基づいて平均粒子径を測定した。

平均粒子径 = (長径 + 短径) / 2

【0050】 [製造例 1] 高分子量成分 (1)

攪拌機、及び還流冷却器の付いた 250 リットルのステンレス製重合反応容器を 2 基直列につなぎ、以下のようにして連続重合を行った。トルエン/2-ブテン/1, 3-ブタジエン (10/70/20 重量%) 混合溶液を毎時 70 kg で重合反応器に提供する際に、供給配管中に 1, 2-ブタジエンを毎時 325 ミリモル、オルト蟻酸トリメチルを毎時 5.1 ミリモル、水を毎時 96 ミリモル添加した。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時 320 ミリモル (トルエン溶液として) 添加しながら重合反応容器に導入した。前記の原料混合物とは別の配管からオクテン酸コバルトを毎時 9.6 ミリモル添加し、20 °C、滞留時間 2 時間で 48 時間の連続重合を行った。2 基目の重合反応器から生成したシス-1, 4-ポリブタジエンの反応混合物を連続して抜き出し、メタノールを添加して重合反応を停止して、高分子量成分 (1) のポリブタジエンを得た。得られたシス-1, 4-ポリブタジエンのピークトップ分子量は、552,000 であった。

【0051】 [製造例 2] 高分子量成分 (2)

(10)

18

1, 2-ブタジエンの添加量を毎時 260 ミリモルとした以外は、製造例 1 と同様の方法で高分子量成分 (2) を得た。得られたシス-1, 4-ポリブタジエンのピークトップ分子量は、601,000 であった。

【0052】 [製造例 3] 低分子量成分 (1)

攪拌機、及び還流冷却器の付いた 250 リットルのステンレス製重合反応容器を 2 基直列につなぎ、以下のようにして連続重合を行った。トルエン/2-ブテン/1, 3-ブタジエン (10/70/20 重量%) 混合溶液を毎時 70 kg で重合反応器に供給する際に、供給配管中に 1, 2-ブタジエンを毎時 130 ミリモル、水を毎時 145 ミリモル添加した。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時 291 ミリモル (トルエン溶液として) 添加しながら重合反応容器に導入した。前記の原料混合物とは別の配管からナフテン酸ニッケルを毎時 6 ミリモル添加し、20 °C、滞留時間 2 時間で 24 時間の連続重合を行った。2 基目の重合反応器から生成したシス-1, 4-ポリブタジエンの反応混合物を連続して抜き出し、メタノールを添加して重合反応を停止して、低分子量成分 (1) のポリブタジエンを得た。得られたシス-1, 4-ポリブタジエンのピークトップ分子量は、22,500 であった。

【0053】 [製造例 4] 低分子量成分 (2)

水の添加量を毎時 116 ミリモルとした以外は、製造例 3 と同様の方法で低分子量成分 (2) を得た。得られたシス-1, 4-ポリブタジエンのピークトップ分子量は、16,200 であった。

【0054】 [製造例 5] 低分子量成分 (3)

1, 2-ブタジエンの添加量を毎時 1037 ミリモルとした以外は、製造例 2 と同様の方法で低分子量成分 (3) を得た。得られたシス-1, 4-ポリブタジエンのピークトップ分子量は、205,000 であった。

【0055】 [実施例 1] 製造例 1 で得られた高分子量成分 (1) を含む反応液と製造例 3 で得られた低分子量成分 (1) を含む反応液を、ポリマー換算で 70:30 (重量比) となるようにブレンドし、老化防止剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを 0.2 phr、TNP (トリス-ノニルフェニルフオスファイトを 0.4 phr 添加して、スチームストリッピング後、脱水し、押出し乾燥機で乾燥してポリブタジエンゴムのサンプル (A) を得た。サンプル (A) の測定結果を表 1 に示す。

【0056】 [実施例 2] 製造例 1 で得られた高分子量成分 (1) を含む反応液と製造例 4 で得られた低分子量成分 (2) を含む反応液を、ポリマー換算で 80:20 (重量比) となるようにブレンドし、実施例 1 と同様の方法で後処理を行ってポリブタジエンゴムのサンプル (B) を得た。サンプル (B) の測定結果を表 1 に示す。

【0057】[実施例3] 製造例1で得られた高分子量成分(1)を含む反応液と製造例4で得られた低分子量成分(2)を含む反応液を、ポリマー換算で60:40(重量比)となるようにブレンドし、実施例1と同様の方法で後処理を行ってポリブタジエンゴムのサンプル(C)を得た。サンプル(C)の測定結果を表1に示す。

【0058】[比較例1] 製造例2で得られた高分子量成分(2)を含む反応液と製造例5で得られた低分子量成分(3)を含む反応液を、ポリマー換算で70:30(重量比)となるようにブレンドし、実施例1と同様の方法で後処理を行ってポリブタジエンゴムのサンプル(D)を得た。サンプル(D)の測定結果を表1に示す。

*【0059】[比較例2] 製造例2で得られた高分子量成分(2)を含む反応液と製造例5で得られた低分子量成分(3)を含む反応液を、ポリマー換算で60:40(重量比)となるようにブレンドし、実施例1と同様の方法で後処理を行ってポリブタジエンゴムのサンプル(E)を得た。サンプル(E)の測定結果を表1に示す。

【0060】[比較例3] 製造例1で得られた高分子量成分(1)を含む反応液を用いて、実施例1と同様の方法で後処理を行ってポリブタジエンゴムのサンプル(F)を得た。サンプル(F)の測定結果を表1に示す。

【0061】

*【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ゴムの種類	A	B	C	D	E	F
高分子量成分／低分子量成分(wt%)	70/30	80/20	60/40	70/30	60/40	100/0
シス-1,4-結合量(wt%)	93.7	94.5	92.8	94.6	93.8	96.7
1,2-ビニル結合量(wt%)	2.5	2.2	2.7	2.6	2.6	1.7
高分子量成分ピーク トップ分子量($\times 10^4$)	55.2	55.2	55.2	60.1	60.1	55.2
低分子量成分ピーク トップ分子量($\times 10^4$)	2.25	1.62	1.62	20.5	20.5	—
GPCで測定される 高分子量成分／低分子量成分(面積比)	78/22	88/12	68/32	—	55/45	—
固有粘度[η]	2.46	2.63	2.15	3.84	2.41	3.00
分子量分布(M_w/M_n)	10.16	9.46	12.06	3.34	3.98	2.85
ピークの数	2	2	2	1	2	1

【0062】[実施例4] 搅拌装置つきステンレス製反応機で、実施例1で得られたポリブタジエンゴムのサンプル(A)180gをスチレンモノマー1820gに溶解させた後、連鎖移動剤(n -ドデシルメルカプタン)をスチレンモノマーに対し250ppmの割合で添加し、130℃で1時間20分間搅拌しバルク重合を行った。次いで、内容物を取り出し、この内容物1250gとポリビニルアルコール2%水溶液3750gを8リットルの搅拌装置つきステンレス製反応機に入れ、70℃に昇温した。次に、ベンゾイルパーオキサイド2.5gとジクミルパーオキサイド1.26gを添加し、70℃で1時間、90℃で1時間、110℃で1時間、130℃で4時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、得られた耐衝撃性ポリスチレン樹脂を濾過、回収し

水洗い後、60℃で6時間減圧乾燥した。得られた耐衝撃性ポリスチレン樹脂を180℃のロールで練りシート状に成形し、シートペレタイザーでペレット状にした。試験サンプルは、得られたペレットを射出成形機にて射出成形して作製した。アイソッド衝撃強度、曲げ弾性率、及びゴム粒子径の測定結果を表2に示す。

40 【0063】[実施例5～6、比較例4～6] ポリブタジエンゴムのサンプル(A)に代えて、それぞれ実施例2～3及び比較例1～3で得られたポリブタジエンゴムのサンプルB～Fを用いたこと以外は実施例4と同様にして試験サンプルを作成した。アイソッド衝撃強度、曲げ弾性率、及びゴム粒子径の測定結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
ゴムの種類	A	B	C	D	E	F
ゴム含有量 (wt%)	9	10	9	9	10	11
Izod衝撃強度 (kg·cm/cm)	25°C -30°C	16.2 12.8	15.6 11.7	15.0 11.5	8.7 6.6	13.1 9.5
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	22000	21000	21000	18000	20000	18000
ゴム粒子径 (μm)	1.1	1.0	0.9	1.0	1.1	0.9

【0065】 [実施例7～9、比較例7～9] 前記の実施例4～6及び比較例4～6で得られた各樹脂組成物を、それぞれポリスチレン系樹脂(旭化成社製、スタイロン666)を用いて、表3に示すゴム含有量となるよう希釈した。樹脂組成物の希釈方法は、東洋精機社製*

* 2軸同方向押し出し機2D25F2型を使用し、各樹脂組成物とポリスチレン系樹脂を溶融混練することにより行った。結果を表3に示す。

【0066】

【表3】

	実施例			比較例		
	7	8	9	7	8	9
ゴムの種類	A	B	C	D	E	F
希釈後の含有ゴム量(wt%)	5	6	5	5	6	6
Izod衝撃強度 (25°C) (kg·cm/cm)	13.2	12.7	12.2	5.6	7.8	5.6
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25000	25000	24000	24000	23000	24000

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性と剛性とのバランスが高度に優れ、低温衝撃強度が良好で、しかも芳香族ビニル系樹脂で希釈したり、あるいは各種添加剤を配合しても、耐衝撃性などの物性の低下が抑制された耐

衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物、その製造方法、及び該樹脂組成物を与えることができる新規なポリブタジエンゴムが提供される。本発明の耐衝撃性樹脂組成物は、耐衝撃性や剛性、特に低温衝撃強度が要求される用途分野に好適に使用することができる。